

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-237018

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.Cl.

H01L 35/16

(21)Application number : 05-021453

(71)Applicant : ONODA CEMENT CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1993

(72)Inventor : NAKAMURA KAZUFUMI  
MIURA KEIICHI  
MORIKAWA KENJI

## (54) MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC CONVERSION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture thermoelectric conversion material, which has high density, high mechanical strength and excellent thermoelectric performance without performing sintering step by performing high-pressure molding at a specified value or more in a compressing molding step, and performing heat treatment at the same time or thereafter.

CONSTITUTION: A raw material is fused, agitated, quickly cooled and solidified, and ingot is obtained. The ingot is ground, and the particle size is adjusted. The powder, whose particle size is adjusted, is compressed at 0.5 GPa or more, preferably at 0.5-3GPa and molded. The density of the molded body becomes 95% or more of a theoretical density by the compressing molding at the high pressure of 0.5GPa or more, and the high-density molded body is obtained. Heat treatment is also performed in order to remove the strain in the particle and the particle boundary generated by the compressing molding at the pressure of 0.5GPa or higher. The heating is performed at the temperature where the molded body is not sintered. Thus, the thermal conversion material, which has high density, high mechanical strength and excellent thermoelectric performance, can be manufactured without performing a sintering step.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-237018

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 0 1 L 35/16

識別記号

庁内整理番号  
8832-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平5-21453

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月 9 日

(71)出願人 000000240

小野田セメント株式会社  
山口県小野田市大字小野田6276番地

(72)発明者 中村 和史

千葉県佐倉市大作 2 丁目 4 番 2 号 小野田  
セメント株式会社中央研究所内

(72)発明者 三浦 啓一

千葉県佐倉市大作 2 丁目 4 番 2 号 小野田  
セメント株式会社中央研究所内

(72)発明者 森川 謙二

千葉県佐倉市大作 2 丁目 4 番 2 号 小野田  
セメント株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 有賀 三幸 (外 3 名)

(54)【発明の名称】 熱電変換材料の製造方法

(57)【要約】

【構成】 ビスマス、テルルの少なくとも一方を含む 2 種以上の原料を熔融、攪拌した後冷却し、得られたインゴットを粉砕し、粒度調整した粉末を、0. 5 G P a 以上の加圧と同時に加熱するか、又は 0. 5 G P a 以上に加圧後加熱することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【効果】 焼結工程を行うことなく、高密度で機械的強度が高く、熱電性能にも優れた熱電変換材料を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマス、テルルの少なくとも一方を含む2種以上の原料を溶融、攪拌した後冷却し、得られたインゴットを粉砕し、粒度調整した粉末を、0.5 GPa以上の加圧と同時に加熱するか、又は0.5 GPa以上に加圧後加熱することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【請求項2】 0.5 GPa以上の加圧と同時に100～300℃に加熱するか、0.5 GPa以上に加圧後100～350℃に加熱することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、焼結工程を行うことなく高密度で機械的強度が高く、熱電性能にも優れた熱電変換材料を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】熱電変換材料は材料組成の違いにより最高特性を有する温度域が異なるため、使用温度により最適な材料を選択する必要がある。例えば、500℃以上の高温域ではシリコン・ゲルマニウム系材料が、200～500℃の中温域ではテルル化鉛系材料が、そして200℃以下の低温域ではビスマス・テルル系材料が、それぞれ最適であるとされている。現在、シリコン・ゲルマニウム系材料やテルル化鉛系材料は主に宇宙発電用に、ビスマス・テルル系材料は電子冷却及び精密温度制御に用いられている。特に、ビスマス・テルル系材料は、最近、赤外線検出器、半導体レーザーや光ファイバー分野での恒温制御などに向けての応用研究が急速に進められている。

【0003】ビスマス・テルル化合物の結晶構造は、空間群 $D_{3h}^{5}-R\bar{3}m$ に属する菱面体で、一般に六方晶系として表わされる。これらの化合物はc軸に沿って、テルル-テルル又はセレン-セレンのファン・デア・ワールス結合を有し、c面で劈開を生ずるため機械的強度が低い。また一方、熱電特性においては、ゼーベック係数( $\alpha$ )はa軸方向がc軸方向の1.1倍、比抵抗

( $\rho$ )は0.3倍、熱伝導率( $\kappa$ )は1.8倍であり性能指数 $Z(=\alpha^2 \cdot \rho^{-1} \cdot \kappa^{-1})$ で比較するとa軸方向(c面に沿った方向)がc軸方向(c面に垂直な方向)の約2.24倍である。即ち、高い熱電性能を有する材料を得るには、c面配向性を高くし、a軸方向に電流が流れ易いようにしなければならない。このため、従来は、均質な溶融状態のビスマス・テルル系化合物を冷却する際に、c面配向するように結晶方位を揃えながら凝固させる一方向凝固法が用いられている。この方法で得られたインゴットは、溶製材と呼ばれ、c面配向により高い熱電性能を有する反面、劈開も顕著となり機械的強度が低いのでこのインゴットから熱電素子を得るためのスライシング、ダイシング工程等での歩留りが非常に低

かった。

【0004】そこで最近では、機械的強度を高めるために、インゴットを粉砕・粒度調整後、50～400 MPaの圧力で加圧成形し焼結する粉末冶金法が用いられるようになった。この方法により得られた焼結体は、粒度調整された微細粒子の緻密集合体であり機械的強度が高いため、加工時の歩留りが大幅に向上し、加圧方向に対して垂直方向にc面配向が生じ、さらに、粒界効果により熱伝導度が低下したため熱電性能は溶製材に匹敵するものが得られている。

【0005】しかしながら、この粉末冶金法では焼結時、高温において成分の昇華が起こり易く、そのために焼結体に空孔が生じ、機械的強度の低下及びキャリア濃度変化に伴う熱電性能の低下が生じ易いという問題があった。また、焼結により生じた粒成長に起因する機械的強度の低下及び不均一粒界によるキャリア濃度分布の不均一が生じる場合もあった。これらは、熱電変換材料の諸特性の制御、安定化及び信頼性において大きな問題となっていた。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意研究を行った結果、加圧成形工程で0.5 GPa以上で高圧成形を行い、これと同時に又はその後加熱処理すれば、焼結工程を行うことなく高密度で機械的強度が高く、熱電性能にも優れた熱電変換材料が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明は、ビスマス、テルルの少なくとも一方を含む2種以上の原料を溶融、攪拌した後冷却し、得られたインゴットを粉砕し、粒度調整した粉末を、0.5 GPa以上の加圧と同時に加熱するか、又は0.5 GPa以上に加圧後加熱することを特徴とする熱電変換材料の製造方法を提供するものである。

【0008】本発明で用いられる原料は、ビスマス、テルルの少なくとも一方を含むものであり、これら以外にセレン、アンチモン等を含んでもよい。特に好ましい組み合わせとしてはテルル-ビスマス、セレン-ビスマス、テルル-アンチモン等が挙げられる。また、ドーパントとして、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、スズ、鉛等のIV属原子等を極微量添加するのが好ましい。これらの原料は、通常の方法に従って溶融、攪拌し、その後凝固点以下に急冷して凝固させ、インゴットを得る。得られたインゴットは、ローラミル、スタンプミル、ボールミル等で粉砕し、篩などを用いて粒度を調整する。

【0009】粒度調整した粉末は、0.5 GPa以上、好ましくは0.5～3 GPaで加圧して成形する。加圧方式としては、一軸加圧が好ましい。また高圧発生装置としては、ダイス鋼又は超硬合金製ピストン・シリンダー型、ガードル型、ベルト型、ブリッジマン型等が用いられる。特に配向性向上を意識した場合、加圧時に試料に流れが生じ易いガードル型、ベルト型、ブリッジマン

型を用いるのが好ましい。従来の焼結工程を含む粉末冶金法の成形圧力は50～400MPaであるのに対し、本発明においては0.5GPa以上の高压で成形することにより、成形体密度が理論密度の95%以上となり、高密度の成形体を得ることができる。0.5GPa未満では高密度の成形体を得られず、3GPaを超えると、高压発生装置のランニングコスト等の問題や、加圧方向に対して垂直にラミネーションが生じ、剥離しやすくなるので好ましくない。

【0010】本発明においては、0.5GPa以上の高压で加圧成形することにより発生した粒子内部及び粒界の歪みを除去するため、加熱処理を行うことが必要である。加熱は成形体が焼結しない温度で行われる。また、加熱は加圧と同時に、又は加圧後のいずれに行ってもよく、加圧と同時に加熱する場合には100～300℃、加圧後に加熱する場合には100～350℃で行うのが好ましい。また、加熱処理は、加熱による材料の酸化等の組成変化を避けるために、真空、不活性ガスもしくは還元ガス雰囲気で行うのが好ましい。

【0011】本発明においては、このように0.5GPa以上での加圧を行うことにより、従来行っていた焼結工程が不要である。例えばビスマス-テルル系材料の場合、最低でも380℃以上の高温で焼結せしめることが必要とされていたが、本発明は、焼結しない温度、好ましくは100～350℃での加熱で足りるので、工業的

にも有利である。

#### 【0012】

【発明の効果】本発明によれば、焼結工程を行うことなく、高密度で機械的強度が高く、熱電性能にも優れた熱電変換材料を製造することができる。

#### 【0013】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

#### 【0014】実施例1

10 純度99.99%のビスマス、テルル及びセレンを、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ になるように秤量し、さらにキャリア濃度が $1 \times 10^{24}/\text{m}^3$ になるように極微量の二臭化水銀をドーパントとして添加、混合した後、260mm Hgのアルゴン雰囲気石英管に封入し、これを、650℃で加熱、熔融し、6時間攪拌する。その後、凝固点以下の500℃まで急冷し、凝固させた。このようにして得られたインゴットを、ボールミルで粉砕し、篩で74～297 $\mu\text{m}$ の粒度に調製した。この粉末を、水素中、300℃で約6時間の熱処理を行った。得られた粉末を、20 ベルト型高压装置を用いて、1GPaの加圧と同時に300℃に加熱し、保持時間30分で一軸加圧・加熱処理を行い、高密度成形体を得た。得られた高密度成形体の密度は、理論密度の98%であり、また、比抵抗、ゼーベック係数、熱伝導率、パワーファクタ、性能指数等も優れたものであった。